

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-115724  
 (43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.CI. H01M 4/60  
 G01N 27/30  
 H01M 4/02  
 H01M 4/04  
 H01M 10/40

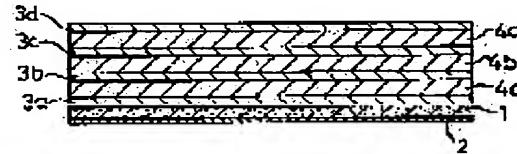
(21)Application number : 06-251062 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
 (22)Date of filing : 17.10.1994 (72)Inventor : TONOMURA TADASHI

## (54) POLYMER ELECTRODE, ITS MANUFACTURE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance charge/discharge efficiency and lengthen charge/discharge cycle life by constituting the uppermost part and the lowermost part with a layer mainly comprising a  $\pi$ -electron shared conductive polymer, and mutually stacking this layer and a layer mainly comprising an organic disulfide compound.

CONSTITUTION: In a polymer electrode, the uppermost part 3d and the lowermost part 3a are made of a layer mainly comprising a  $\pi$ -electron shared conductive polymer, and the layers 3a-3d mainly comprising a  $\pi$ -electron shared conductive polymer and layers mainly comprising an organic disulfide compound (SSL) 4a-4d are mutually stacked. Sulfur-sulfur bonding in the organic disulfide compound is converted into sulfur-metal ion bonding by electrolytic reduction, and by electrolytic oxidation, the reaction is reversed. In place of the SSL, a film mainly comprising an organic disulfide compound and  $\pi$ -electron shared conductive polymer may be used, and adding of a solid or semi-solid polymer electrolyte to the SSL is preferable. Each layer of the electrode is formed by applying a liquid prepared by dissolving the organic disulfide compound and/or the  $\pi$ -electron shared conductive polymer in N-alkyl-2-pyrrolidone.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3346661  
 [Date of registration] 06.09.2002  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-115724

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 01 M 4/60               |      |        |     |        |
| G 01 N 27/30              | F    |        |     |        |
| H 01 M 4/02               | A    |        |     |        |
| 4/04                      | A    |        |     |        |
| 10/40                     | Z    |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全7頁)

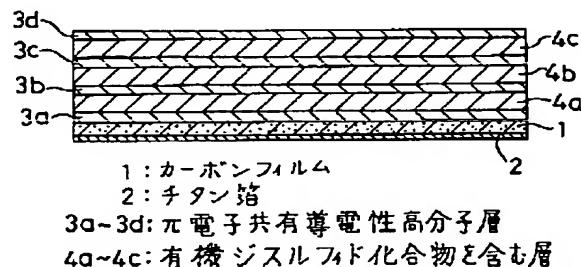
|          |                  |         |   |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-251062      | (71)出願人 | 000005821<br>松下電器産業株式会社<br>大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22)出願日  | 平成6年(1994)10月17日 | (72)発明者 | 外郎 正<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内    |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 東島 隆治 (外1名)                             |

(54)【発明の名称】ポリマー電極、その製造方法およびリチウム二次電池

## (57)【要約】

【目的】 有機ジスルフィド化合物の高エネルギー密度という特徴を損なはず、かつ充放電効率が高く保持され、良好な充放電サイクル特性を有するポリマー電極を提供する。

【構成】 有機ジスルフィド化合物または有機ジスルフィド化合物とπ電子共有導電性高分子を主体とする層と、π電子共有導電性高分子を主体とする層とが交互に積層され、かつ最上部および最下部がπ電子共有導電性高分子を主体とする層により形成されたポリマー電極。それぞれの層は、有機ジスルフィド化合物、π電子共有導電性高分子または両者をN-アルキル-2-ピロリドンに溶解した液体を塗布することにより形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン(プロトンを含む)結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物を主体とする層と、 $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層とが交互に積み重なった層状構造を有し、かつ最上部と最下部の層が $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層であることを特徴とするポリマー電極。

【請求項2】 有機ジスルフィド化合物を主体とする層が高分子電解質を含有する請求項1記載のポリマー電極。

【請求項3】 電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄-金属イオン(プロトンを含む)結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する有機ジスルフィド化合物および $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層と、 $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層とが交互に積み重なった層状構造を有し、かつ最上部と最下部の層が $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層であることを特徴とするポリマー電極。

【請求項4】 有機ジスルフィド化合物および $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層が高分子電解質を含有する請求項3記載のポリマー電極。

【請求項5】  $\pi$ 電子共有導電性高分子が脱ドープ・還元状態のポリアニリンである請求項1または3記載のポリマー電極。

【請求項6】  $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した溶液を基板上に塗布し塗膜を形成する工程、有機ジスルフィド化合物をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体と $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体とを前記塗膜上に交互に塗布し層状の塗膜を形成する工程、および $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体を前記層状の塗膜上に塗布し塗膜を形成する工程を含むことを特徴とするポリマー電極の製造方法。

【請求項7】  $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体を基板上に塗布し塗膜を形成する工程、有機ジスルフィド化合物および $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体と $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体とを前記塗膜上に交互に塗布し層状の塗膜を形成する工程、および $\pi$ 電子共有導電性高分子をN-アルキル-2-ビロリドンに溶解した液体を前記層状の塗膜上に塗布し塗膜を形成する工程を含むことを特徴とするポリマー電極の製造方法。

【請求項8】 請求項1または3記載のポリマー電極を正極として具備するリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池、エレクトロクロミック表示素子、センサー、メモリー等の電気化学素子に用いられる有機化合物よりなるポリマー電極、その製造方法、およびこのポリマー電極を正極に用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 1971年に導電性のポリアセチレンが発見されて以来、導電性高分子を電極材料に用いると軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。ポリアセチレンは、不安定で電極としては実用性に乏しいことから、他の $\pi$ 電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリビロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの電池のエネルギー密度は40~80Wh/kgと言われている。最近では、さらに高エネルギー密度が期待できる有機材料として、米国特許第4,833,048号に有機ジスルフィド系化合物が提案されている。この化合物は、最も簡単には  $M^+ - S - R - S^- - M^+$  と表される (Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、M<sup>+</sup>はプロトンあるいは金属カチオン)。この化合物は、電解酸化により S-S 結合を介して互いに結合し、

$M^+ - S - R - S - S - R - S - S - R - S^- - M^+$  のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは、電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン ( $M^+$ ) を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。この電池は、150Wh/kg以上と、通常の二次電池に匹敵あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、提案されているジスルフィド系化合物は、モノマーの状態では動きやすく、正極よりセバレータあるいは電解質内、さらには負極側に散逸するため、充放電効率が低く、充放電サイクル寿命が短いという欠点を有していた。本発明は、このような問題を解決し、有機ジスルフィド化合物の高エネルギー密度という特徴を損なわず、かつ充放電効率が高く保持され、良好な充放電サイクル特性が得られるポリマー電極を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のポリマー電極は、有機ジスルフィド化合物を主体とする層と $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層とが交互に積層され、かつ最上部および最下部が $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層で構成される。ここで、有機ジスルフィド化合物とは、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂して硫黄

-金属イオン(プロトンを含む)結合を生成し、電解酸化により硫黄-金属イオン結合が元の硫黄-硫黄結合を再生する化合物をいう。

【0005】また、本発明のポリマー電極は、有機ジスルフィド化合物およびπ電子共有導電性高分子を主体とする層と、π電子共有導電性高分子を主体とする層とが交互に積層され、かつ最上部および最下部がπ電子共有導電性高分子を主体とする層で構成される。本発明のポリマー電極の製造方法は、N-アルキル-2-ビロリドンに、有機ジスルフィド化合物、π電子共有導電性高分子または両者を溶解した液体を塗布することにより、有機ジスルフィド化合物、π電子共有導電性高分子または両者を主体とする層を形成する方法をとるものである。

【0006】

【作用】上記の構成によると、有機ジスルフィド化合物を主体とする層(以下、SSLと呼ぶ)内において還元により生成した有機ジスルフィド化合物のモノマー-アニオンは、SSL内からπ電子共有導電性高分子を主体とする層(以下、CPLと呼ぶ)へと拡散移動するが、CPL内にあって、CPL中のπ電子共有導電性高分子のアニオンドーパントとして捕捉され、電極外への拡散移動が有効に阻止される。このため、高い充放電効率と優れた充放電サイクル寿命を提供することができる。また、本発明のポリマー電極の製造方法においては、有機ジスルフィド化合物あるいはπ電子共有導電性高分子は均一にかつ高濃度にN-アルキル-2-ビロリドンに溶解し、こうして調製した溶液を多層に塗布するので、高密度でしかも均一なビンホールのない多層の塗布膜を得ることができる。

【0007】

【実施例】本発明で用いられる有機ジスルフィド化合物としては、一般式(R(S)<sub>y</sub>)<sub>n</sub>で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。H<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SHで表されるジチオグリコール、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S(SH)<sub>2</sub>で表される2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で表されるs-トリアジン-2,4,6-トリチオール、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で表される7-メチル-2,6,8-トリメルカブトブリン、あるいはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で表される4,5-ジアミノ-2,6-ジメルカブトビリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらの有機ジスルフィド化合物を、沃素、フェリシアン化カリウム、過酸化水素等の酸化剤を用いて化学重合法により、あるいは電解酸化法により重合した有機ジスルフィド化合物の重合物を用いることができる。電池を組み立てた時点での有機ジスルフィド化合物の拡散移動をより有効に抑えるためには、有機ジスルフィドのダイマー、テトラマー等の重合物を用いて電池を組み立てるのが好ましい。

【0008】有機ジスルフィド化合物およびこの重合物は、電気絶縁性であるので、SSLの層が厚くなり50μmを超える場合は、導電性物質を添加するのが好ましい。このような導電性物質としては、アセチレンブラック、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料が用いられる。また、以上の導電性物質を互いに複合化したもの、あるいは、以上の導電性物質と、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、あるいは合成ゴム等の合成樹脂材料とを複合化したものも用いることができる。さらに、有機ジスルフィド化合物を主体とする層あるいは有機ジスルフィド化合物を主体とする層とπ電子共有導電性高分子を主体とする層には、金属カチオンM<sup>+</sup>を含有する電解質を添加してもよい。このような電解質としては、有機ジスルフィドモノマーの拡散移動がしにくい固体状あるいは半固体状の高分子電解質が好ましい。ポリエチレンオキサイドにLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒中にLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を溶解した電解液をポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸のような高分子でゲル化した半固体状の高分子電解質が有効に用いられる。

【0009】本発明のCPLに用いるπ電子共有導電性高分子として、ポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン等を用いることができる。電解重合法によりあらかじめ膜状に成形したもの、相当するポリマー溶液を塗布乾燥することであらかじめ膜状に成形したもの、SSL上に電解重合法により形成したもの、あるいは相当するポリマー溶液をSSL上に塗布乾燥することで形成したものを使いことができる。特に、脱ドープ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジスルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度(RDI)は、ポリアニリンをN-メチル-2-ビロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトルに基づいて表すことができる。すなわち、340nm付近の短波長側に現れるバラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度(I<sub>340</sub>)と、640nm付近の長波長側に現れるキノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度(I<sub>640</sub>)との比により、 $RD\text{I} = I_{640}/I_{340}$ で表される。RD<sub>I</sub>が0.5以下のポリアニリンが好適に用いられる。ポリアニリンの脱ドープの程度は、伝導度により表される。伝導度が、 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以下のポリアニリンが好適に用いられる。

【0010】本発明のポリマー電極の製造方法に用いるN-アルキル-2-ビロリドンとしては、市販の試薬をそのまま、あるいはゼオライト吸着剤により水分を20ppm以下に低減したものを用いることができる。ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、N-エチル-2-

—ビロリドン、N-ブチル-2-ビロリドン等を用いることができる。さらに、有機ジスルフィド化合物を主体とする層あるいは有機ジスルフィド化合物およびπ電子共有導電性高分子を主体とする層と、π電子共有導電性高分子を主体とする層との両方にビニルビリジンの共重合体（以下、PVPと呼ぶ）を添加することができる。PVPを添加することで、有機ジスルフィド化合物とπ電子共有導電性高分子の接合を良好にし、電極全体の機械強度を高め分極を小さくすることができる。このようなビニルビリジンの共重合体としては、N-アルキル-2-ビロリドンに10wt%以上の溶解性を有し、かつ、プロビレンカーボネット、エチレンカーボネット等の非プロトン性溶媒に溶解性をほとんど示さないものが好ましい。共重合主成分としては、4-ビニリビリジンあるいは4級化4-ビニルビリジンが好ましい。このようなビニルビリジンの共重合体としては、広栄化学工業（株）製の「MH-1」がある。ビニルビリジンと共に重合する他の共重合成分としては、重合可能なビニル化合物ならいざれも使用可能である。このようなビニル化合物として、（メタ）アクリル酸あるいはこれらのエステル類、塩化ビニル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ステレン等がある。とくに、ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルあるいは（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシエステルが好ましい。共重合比は、モル比で、ビニルビリジンが50%以上であることが好ましい。

【0011】有機ジスルフィド化合物が還元されて塩を形成する際の金属イオンには、前述の米国特許に述べられているアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンに加えて、プロトンも用いることができる。アルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを用いる場合は、リチウムイオンを供給および捕捉する電極として金属リチウムあるいはリチウム-アルミニウム等のリチウム合金を用い、リチウムイオンを伝導する電解質を用いると、電圧が3~4Vの電池を構成できる。プロトンを用い、プロトンを供給および捕捉する電極としてLaNi<sub>5</sub>等の金属水素化物を用い、プロトンを伝導する電解質を用いると電圧が1から2Vの電池を構成できる。

【0012】【実施例1】有機ジスルフィド化合物として2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアシアゾール（以下、DMCTと呼ぶ）モノマー粉末粉末を用いる。PVPとして広栄化学工業製の「MH-1」を10wt%溶解したN-メチル-2-ビロリドン（以下、NMPと呼ぶ）5gをDMCT粉末2gを溶解し、粘性のある黄色透明のDMCT-NMP-PVP粘性溶液を得た。一方、π電子共有導電性高分子としてポリアニリン（以下PAnと呼ぶ）（日東電工製、商品名アニリード）をアルカリ溶液中で脱ドープし、ヒドラジンで還元して得た伝導度が10<sup>-8</sup>S/cm、RDI値が0.3の脱ドープ還元ポリアニリン粉末0.5gをNMP20gに溶解

し、青色のPAn-NMP溶液を得た。

【0013】次に、厚さ30μmのチタン箔2に接合した繊維状のフッ素樹脂とカーボンブラックよりなる厚さ80μmのカーボンフィルム1上に、上記のPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3aを形成した。次いで、このポリアニリン膜3a上に、上記のDMCT-NMP-PVP粘性溶液を1

20 20μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ8μmの有機ジスルフィド膜4aを形成した。さらに、この有機ジスルフィド膜4a上にPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3bを形成した。このあと、有機ジスルフィド膜およびポリアニリン膜の形成工程を交互に2回繰り返し、有機ジスルフィド膜4b、ポリアニリン膜3c、有機ジスルフィド膜4c、ポリアニリン膜3dを形成し、図1に示すような断面の構造を有する多層膜を得た。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Aを得た。

【0014】【比較例1】実施例1で用いたPAn-NMP溶液を実施例1と同様の構成のチタン箔6に接合したカーボンフィルム上5に塗布し、脱ドープ還元性ポリアニリンよりなる膜7aを形成したのち、同じく実施例1で用いたDMCT-NMP-PVP粘性溶液をポリアニリン膜7a上に塗布し、有機ジスルフィドよりなる膜8aを形成した。有機ジスルフィド膜の形成工程をさらに2回繰り返し、膜8b、8cを形成し、図2に示すような断面の構造を有する多層膜を得た。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Bを得た。

【0015】【実施例2】π電子共有導電性高分子として、日東電工製のポリアニリン（商品名アニリード）をアルカリ溶液中で脱ドープしヒドラジンで還元して得た伝導度が10<sup>-8</sup>S/cm、RDI値が0.35の脱ドープ還元ポリアニリン粉末を用いる。このポリアニリン粉末1.0gおよびDMCTモノマー粉末2gを、PVPとして広栄化学工業製の「MH-1」を5wt%溶解したNMP5gに溶解し、粘性のある黄色透明のDMCT-PAn-NMP-PVP粘性溶液を得た。さらに、同様の脱ドープ還元ポリアニリン粉末0.5gをNMP20gに溶解し、青色のPAn-NMP溶液を得た。

【0016】厚さ30μmのチタン箔に接合した繊維状のフッ素樹脂とカーボンブラックよりなる厚さ80μmのカーボンフィルム上に、上記のPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3a

を形成した。次に、このポリアニリン膜3a上に、上記DMcT-PAn-NMP-PVP粘性溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ15μmの有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4aを形成した。さらに、この有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4a上にPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3bを形成した。このあと、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜およびポリアニリン膜の形成工程を交互に2回繰り返し、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4b、ポリアニリン膜3c、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4c、ポリアニリン膜3dを形成した。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Cを得た。

【0017】[比較例2]実施例2で用いたPAn-NMP溶液をカーボンフィルム上に塗布し脱ドープ還元性ポリアニリンよりなる膜7aを形成したのち、同じく実施例2で用いたDMcT-PAn-NMP-PVP粘性溶液を前記ポリアニリン膜7a上に塗布し有機ジスルフィドとポリアニリンよりなる複合膜8aを形成した。有機ジスルフィドとポリアニリンよりなる複合膜の形成工程をさらに2回繰り返し、複合膜8b、8cを形成した。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Dを得た。

【0018】[実施例3]π電子共有導電性高分子として、日東電工製のポリアニリン（商品名アニリード）をアルカリ溶液中で脱ドープしヒドラシンで還元して得た伝導度が10<sup>-3</sup>S/cm、RDI値が0.28の脱ドープ還元ポリアニリン粉末を用いる。また、DMcTモノマーを水酸化リチウム水溶液中において沃素で化学酸化することにより得たDMcTポリマー粉末を準備した。一方、NMPに直鎖ポリエチレンオキサイド（住友精化製PEO-1、平均分子量=15~40万）を5wt%および過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を1モル/リットル溶解した。このNMP溶液10gに、上記の脱ドープ還元ポリアニリン粉末1.0gおよびDMcTポリマー粉末2gを溶解し、粘性のある黄色透明のDMcT-PAn-NMP-PVP粘性溶液を得た。さらに同様の脱ドープ還元ポリアニリン粉末0.5gをNMP20gに溶解し、青色のPAn-NMP溶液を得た。

【0019】30μmのチタン箔に接合した繊維状のフッ素樹脂とカーボンブラックよりなる厚さ80μmのカーボンフィルム上に、前記のPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで

15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3aを形成した。次に、このポリアニリン膜3a上にDMcT-PAn-NMP-PVP粘性溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ15μmの有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4aを形成した。さらに、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4a上にPAn-NMP溶液を90μmの厚さに塗布し、Arガス気流中において80°Cで15分加熱したのち、1cmHgの減圧下において80°Cで加熱処理し、厚さ3μmのポリアニリン膜3bを形成した。このあと、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜およびポリアニリン膜の形成工程を交互に2回繰り返し、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4b、ポリアニリン膜3c、有機ジスルフィド・ポリアニリン複合膜4c、ポリアニリン膜3dを形成した。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Eを得た。

【0020】[比較例3]実施例3で用いたPAn-NMPをカーボンフィルム上に塗布し脱ドープ還元ポリアニリンよりなる膜7aを形成したのち、同じく実施例3で用いたDMcT-PAn-NMP-PVP粘性溶液をポリアニリン膜7a上に塗布し有機ジスルフィドとポリアニリンとポリエチレンオキサイドポリマー電解質を含む膜8aを形成した。有機ジスルフィドとポリアニリンとポリエチレンオキサイドポリマー電解質を含む膜の形成工程をさらに2回繰り返し、同様の膜8b、8cを形成した。得られた膜を2×2cm角に切断してポリマー電極Fを得た。

【0021】上記のポリマー電極を正極、厚み0.3mmの金属リチウムを負極とし、厚み0.6mmのゲル電解質をセバレータ層として用い、2×2cm角の電池を構成した。なお、ゲル電解質は、ポリアクリロニトリル3.0gをLiBF<sub>4</sub>を1M溶解したプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート(1:1容積比)溶液20.7gでゲル化したものである。電極A、B、C、D、E、Fを正極として用いた電池をそれぞれA、B、C、D、E、Fとする。これらの電池を20°Cにおいて、0日、5日、46日保存後、0.2mAの一定電流で、4.5~1.5Vの範囲で充放電サイクルを繰り返し、各充放電サイクルにおける放電容量(Q、単位:mAh)を測定し、電池保存に伴う放電容量の減少量により電極の保存性能を評価した。結果を表1から表3に示す。

【0022】  
【表1】

保存0日後の放電容量(単位: mA h)

| 充放電サイクル数 | 1   | 2    | 5   | 10   |
|----------|-----|------|-----|------|
| 電池A      | 6.2 | 4.2  | 3.9 | 3.4  |
| 電池B      | 3.6 | 2.85 | 2.2 | 2.1  |
| 電池C      | 4.6 | 3.8  | 3.5 | 3.3  |
| 電池D      | 4.4 | 3.6  | 3.2 | 2.8  |
| 電池E      | 4.7 | 4.2  | 4.0 | 3.9  |
| 電池F      | 4.6 | 4.05 | 3.6 | 3.35 |

【0023】

\* \* 【表2】

保存5日後の放電容量(単位: mA h)

| 充放電サイクル数 | 1    | 2    | 5    | 10   |
|----------|------|------|------|------|
| 電池A      | 4.95 | 4.1  | 3.8  | 3.4  |
| 電池B      | 2.8  | 2.65 | 2.0  | 1.8  |
| 電池C      | 4.4  | 3.8  | 3.4  | 3.2  |
| 電池D      | 3.5  | 3.1  | 2.8  | 2.4  |
| 電池E      | 4.7  | 4.2  | 4.0  | 3.9  |
| 電池F      | 3.7  | 3.25 | 3.05 | 2.95 |

【0024】

【表3】

保存46日後の放電容量(単位:mAh)

| 充放電サイクル回数 | 1   | 2    | 5    | 10   |
|-----------|-----|------|------|------|
| 電池A       | 4.9 | 4.0  | 3.8  | 3.4  |
| 電池B       | 2.6 | 2.45 | 1.95 | 1.55 |
| 電池C       | 4.4 | 3.75 | 3.4  | 3.1  |
| 電池D       | 3.2 | 2.9  | 2.7  | 2.2  |
| 電池E       | 4.5 | 4.2  | 3.85 | 3.8  |
| 電池F       | 3.3 | 3.1  | 2.85 | 2.5  |

【0025】以上の結果から明らかなように、本発明に従う実施例1、2、3の電極A、C、Eを用いた電池は、それぞれ対応する比較例の電極B、D、Fを用いた電池に較べ、電池保存中および充放電サイクル中の放電容量の低下が小さい。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の電極は、上下に $\pi$ 電子共有導電性高分子層を設けかつ有機ジスルフィド化合物を含む層と $\pi$ 電子共有導電性高分子層を交互に重ねる構造を有するので、電池保存中および充放電中において有機ジスルフィド化合物モノマーの電極内からの散逸が軽減される。従って、この電極を用いれば、保存後および充放電中の放電容量の低下の少ない高エネルギー密度二次電池を得ることができる。なお、実施例においてはポリマー電極を電池に適用した例のみを示したが、電池の他に、\*

\* 本発明のポリマー電極を対極に用いることで、発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子、応答速度の早いグルコースセンサー等の生物化学センサーを得ることができるし、また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるポリマー電極の縦断面図である。

【図2】比較例のポリマー電極の縦断面図である。

#### 【符号の説明】

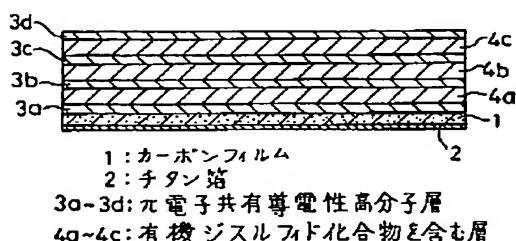
1 カーボンフィルムよりなる電極集電体

2 チタン箔

3a～3d  $\pi$ 電子共有導電性高分子を主体とする層

4a～4c 有機ジスルフィド化合物を主体とする層

【図1】



【図2】

